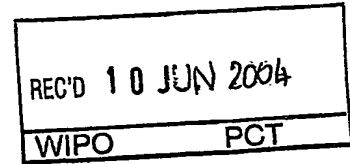


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 17 645.4

Anmeldetag: 17. April 2003

Anmelder/Inhaber: Cognis Deutschland GmbH & Co KG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Dimerdiol(meth)acrylate als Mattierungsmittel

IPC: C 09 D 133/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stark**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentanmeldung

C 2684

„Dimerdiol(meth)acrylate als Mattierungsmittel“

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Dimerdiol(meth)acrylaten mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50% als Mattierungsmittel für selbsthärtende oder strahlenhärtbare Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.

Stand der Technik

Für bestimmte Anwendungsgebiete ist es erforderlich, Beschichtungsmittel bereitzustellen, die nach Applikation und Härtung im Glanzgrad reduzierte Oberflächen ergeben. Um dieses Ziel zu erreichen, werden gemäß dem Stand der Technik Substanzen eingesetzt, die den Effekt haben, bei Verwendung in Lacksystemen den Oberflächenglanz des gehärteten Lacks mehr oder minder stark herabzusetzen. Derartige Substanzen bezeichnet der Fachmann als Mattierungsmittel. Mattierungsmittel sind demnach Substanzen, die als Additive eingesetzt werden, um den Oberflächenglanz von ausgehärteten Lacken bzw. Beschichtungen zu reduzieren. In diesem in der Fachwelt üblichen Sinne wird der Ausdruck „Mattierungsmittel“ auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung gebraucht.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Mattierungsmittel sind praktisch ausschließlich Feststoffe.

DE-A-19917228 beschreibt Mattierungsmittel enthaltend thixotrope (Meth)acrylcopolymere.

WO 01/04217 beschreibt Kombinationen von Kieselsäuren mit Wachsen als Mattierungsmittel, wobei die Zusammensetzungen bestimmte Bedingungen im Hinblick auf Teilchengröße und Porenvolumen erfüllen müssen.

US-B1-6331582 beschreibt Mattierungsmittel bestehend im wesentlichen aus Polyvinylacetal enthaltend Acetalgruppen, die sich von aliphatischen oder aromatischen Aldehyden ableiten.

Die Partikelgröße fester Mattierungsmittel variiert innerhalb weiter Grenzen. Während beispielsweise in US-A-5316843 eine Kombination aus organischen und anorganischen Feststoffen mit Korngrößen unterhalb von 10 μm beschrieben werden, offenbart US-A-4927710 Acrylfasern mit einer Länge von bis zu 3 mm als Mattierungsmittel.

Beschreibung der Erfindung

Der Nachteil fester Mattierungsmittel liegt hauptsächlich darin, daß das Einrühren fester Bestandteile in ein Beschichtungssystem grundsätzlich zu einem erheblichen Viskositätsanstieg des zugrundeliegenden Beschichtungssystems führt. Oft entstehen hierbei pastöse, nicht mehr fließfähige Produkte, die nicht weiter verarbeitet oder appliziert werden können.

Ein weiterer Nachteil fester Mattierungsmittel besteht darin, daß die Schichtdicke der gehärteten Beschichtung kleiner sein muß als die Korngröße des als Mattierungsmittel

eingesetzten Feststoffes, damit der Mattierungseffekt überhaupt eintritt. Werden vor dem Härungsprozeß dickere Schichten aufgetragen, so tritt der Mattierungseffekt nur dann ein, wenn entweder die Schichtdicke des Beschichtungsmittels während des Härungsprozesses aufgrund seines Schrumpfes unter die Korngröße absinkt oder der Härungsprozeß in einer Form abläuft, die es dem festen Mattierungsmittel ermöglicht, in der Schicht zur Oberfläche aufzuschwimmen und den Mattierungseffekt an der Oberfläche bewirken. In jedem Fall werden dem Formulierer hierdurch erhebliche Grenzen auferlegt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Mattierungsmittel zur Verfügung zu stellen, die bei 20 °C nicht in fester, sondern in flüssiger Konsistenz vorliegen und die die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Es sollten wirksame Mattierungsmittel bereitgestellt werden, die sich insbesondere für strahlungshärtende Beschichtungen eignen, bei möglichst niedrigen Konzentrationen ihre Wirkung entfalten und die Viskosität von Beschichtungs- bzw. Lackrezepturen (allgemein: von Beschichtungssystemen) nicht negativ beeinflussen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Ester von Dimerdiol mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure - im folgenden Dimerdiol(meth)acrylate genannt - die genannten Anforderungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet erfüllen. Obwohl bei 20 °C von flüssiger Konsistenz besitzen sie einen ausgeprägten Mattierungseffekt und lassen sich vorteilhafterweise sowohl in üblichen selbsthärtenden als auch strahlenhärtbaren Beschichtungssystemen, wozu wie der Fachmann weiß Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen zählen, als mattierend wirkende Additive - eben als Mattierungsmittel - verwenden. Insbesondere bewirken Dimerdiol(meth)acrylate keinen Viskositätsanstieg der damit ausgerüsteten Beschichtungssysteme. Ferner lassen sich mit Dimerdiol(meth)acrylaten problemlos auch verhältnismäßig dicke Lackschichten mattieren.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Dimerdiol(meth)acrylaten mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50% als Mattierungsmittel für selbsthärtende

oder strahlenhärtbare Beschichtungssysteme, wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.

Unter Dimerdiol(meth)acrylaten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ester von Dimerdiol und Acryl- und/oder Methacrylsäure verstanden. Dabei kann das den Dimerdiol(meth)acrylaten zu Grunde liegende Dimerdiol als solches oder in technischer Qualität vorliegen. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dimerdiol(meth)acrylate weisen wie bereits gesagt einen Veresterungsgrad von mindestens 50% auf. Vorzugsweise beträgt der Veresterungsgrad mindestens 80% und insbesondere mindestens 92%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt der Veresterungsgrad 100%; hier handelt es sich um Vollester, also Dimerdiol-di(meth)acrylate. Der Eindeutigkeit halber sei festgestellt, dass ein Veresterungsgrad von x% bedeutet, dass, wenn man 1 mol Dimerdiol zur Herstellung eines Dimerdiol(meth)acrylats einsetzt, x% aller darin befindlichen OH-Gruppen in veresterter Form vorliegen.

Die Angebotsform eines Mattierungsmittels, welches bei 20 °C von flüssiger Konsistenz ist, stellt auch im Hinblick auf die Handhabbarkeit und Einarbeitbarkeit in Beschichtungssysteme einen wesentlichen Vorteil im Vergleich zu den üblichen Mattierungsmitteln, die bei 20 °C von fester Konsistenz sind, dar.

Die Viskosität der Dimerdiol(meth)acrylate beträgt bei 20 °C etwa 300 mPas und senkt daher im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten bei 20 °C festen Mattierungsmitteln die Viskosität von Beschichtungssystemen, zu denen es als Mattierungsmittel zugegeben wird, wenn diese Beschichtungssysteme bei 20 °C eine höhere Viskosität als 300 mPas aufweisen. Hieraus resultiert in der Regel eine leichtere Verarbeitbarkeit der Beschichtungssysteme, was sowohl für den Formulierer als auch für den Anwender von großem Vorteil ist. Die Messung der genannten Viskositäten erfolgt jeweils in Substanz nach Brookfield (Modell LV/DV-II +) bei 20 °C mit Spindel 63 bei 20 U/min.

Dimerdiol(meth)acrylate lassen sich beispielsweise durch Veresterung von Dimerdiolen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen von Acryl- und Methacrylsäure erhalten. Die Dimerdiole lassen sich dabei als solche oder in technischer Qualität (siehe unten) einsetzen.

Dimerdiole sind seit langem bekannte und im Handel erhältliche Verbindungen, die beispielsweise durch Reduktion von Dimerfettsäureestern gewonnen werden. Die diesen Dimerfettsäureestern zu Grunde liegenden Dimerfettsäuren sind Carbonsäuren, die durch Oligomerisierung ungesättigter Carbonsäuren, in der Regel Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure, Erucasäure und dergleichen, zugänglich sind. Üblicherweise erfolgt die Oligomerisierung bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators aus etwa Tonerde. Die dabei erhaltenen Substanzen - Dimerfettsäuren technischer Qualität - stellen Gemische dar, wobei die Dimerisierungsprodukte überwiegen. Jedoch sind auch geringe Anteile an Monomeren (sogenannten Monomerfettsäuren) sowie an höheren Oligomeren, insbesondere an sogenannten Trimerfettsäuren, enthalten. Dimerfettsäuren sind handelsübliche Produkte und werden in verschiedenen Zusammensetzungen und Qualitäten angeboten. Zu Dimerfettsäuren existiert eine reichhaltige Literatur. Beispielhaft seien hier folgende Artikel zitiert: **Fette & Öle 26 (1994), Seiten 47-51; Speciality Chemicals 1984 (Mai-Heft), Seiten 17,18, 22-24.** Dimerdiole sind in der Fachwelt gut bekannt. Beispielhaft sei hierzu auf einen jüngeren Artikel verwiesen, in dem unter anderem Herstellung, Struktur und Chemie der Dimerdiole behandelt werden: **Fat Sci. Technol. 95 (1993) Nr.3, Seiten 91 - 94.** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind diejenigen Dimerdiole als Rohstoffe zur Herstellung von Dimerdiol(meth)acrylaten bevorzugt, die einen Dimergehalt von mindestens 70% und insbesondere 90% aufweisen und bei denen die Zahl der C-Atome pro Dimerdiolmolekül überwiegend im Bereich von 36 bis 44 liegt.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dimerdiol(meth)acrylate lassen sich üblichen Beschichtungssystemen problemlos zudosieren. Sie können beispielsweise durch Rühren in übliche Beschichtungssysteme eingetragen und darin homogen verteilt werden.

Die Menge der Dimerdiol(meth)acrylate in Beschichtungssystemen können vom Formulierer je nach den technischen Anforderungen gewählt werden. Vorzugsweise liegen sie im Bereich von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtheit des Beschichtungssystems.

Nach Untersuchungen der Anmelderin steigt der Mattierungseffekt mit steigendem Gehalt an Dimerdiol(meth)acrylat in den Beschichtungssystemen an. Insbesondere beim Einsatz in strahlungshärtbaren Beschichtungssystemen ist jedoch zu beachten, dass die Menge der einzusetzenden Dimerdiol(meth)acrylate nicht zu hoch gewählt wird, um sicherzustellen, dass die Vernetzungsgeschwindigkeit und damit Aushärtung der Beschichtungsmasse nicht zu stark durch einen „Verdünnungseffekt“ durch das an C=C-Doppelbindungen – im Vergleich zu den in strahlungshärtbaren Beschichtungsmassen enthaltenen zu vernetzenden Harzen - vergleichsweise ärmere Mattierungsmittel herabgesetzt wird.

Eine Obergrenze für die Schichtdicke gibt es im Gegensatz zum Stand der Technik nicht.

Die Dimerdiol(meth)acrylate können auch in Kombination mit weiteren Mattierungsmitteln eingesetzt werden. Hierbei kann es zu Verstärkungen des Mattierungseffektes kommen.

Der Mattierungseffekt der Dimerdiol(meth)acrylate wurde auf unterschiedlichen Substraten wie beispielsweise Glas, Metall, Holz, Papier, Keramik, Kunststoff beobachtet. Auf Glas ist er besonders ausgeprägt.

Als Grundformulierung für strahlenhärtbare, mattierende Beschichtungssysteme kommen beispielsweise Polyesteracrylate, Epoxyacrylate oder Urethanacrylate sowie alle denkbaren Kombinationen hieraus in Frage.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungssysteme enthaltend Dimerdiol(meth)acrylate mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50%. Die Dimerdiol(meth)acrylate erfüllen in diesen Beschichtungssystemen die Funktion eines Mattierungsmittels.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, wobei man in übliche selbsthärtende oder strahlenhärtbare Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen Additive vom Typ der Dimerdiol(meth)acrylate mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50% zudosiert und anschließend aushärtet. Die Dimerdiol(meth)acrylate werden den Beschichtungssystemen dabei in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtheit des Beschichtungssystems - zudosiert. Den Beschichtungssystemen können zusätzlich weitere übliche Mattierungsmittel zudosiert werden.

Beispiele

Eingesetzte Substanzen

Photomer 3016 = Bisphenol-A-Diglycidylether-diacrylat (Fa. Cognis),

Photomer 4226 = Dipropylenglykoldiacrylat (Fa. Cognis)

Photomer 5025 F = Difunktionelles Polyetheracrylat (Fa. Cognis)

Darocur 1173 = Photoinitiator (Fa. Ciba Specialty Chemicals)

Photomer BP = Photoinitiator (Fa. Cognis)

Gasil UV 70C = handelsübliches Mattierungsmittel (Fa. INEOS Silicas)

Texaphor P61 = handelsübliches Dispergierhilfsmittel (Fa. Cognis)

Alle in den nachfolgenden Beispielen angeführten %-Angaben sind als Gew.-% zu verstehen.

Beispiel 1

Zu einer Klarlackformulierung von

- 58,5 % Photomer 3016
- 38,5 % Photomer 4226,
- 2 % Darocur 1173 und
- 1 % Photomer BP

wurden— bezogen auf die Gesamtheit der genannten Formulierung - jeweils 0%, 5%, 10% und 20 % an Dimerdioldiäcrylat unter Rühren bei 20 °C zugegeben und homogen verteilt. Der auf diese Weise mattierend eingestellte Lack wurde in einer Schichtdicke von 100 µm auf einer Glasplatte aufgetragen und mittels UV-Licht gehärtet.

Anschließend wurde mit einem Laborreflektometer der Firma Dr. Lange der Glanz des gehärteten Films bei einem Winkel von 60° gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Zusatz an Dimerdioldiacrylat [%]	Glanz [Glanzeinheiten]
0	124,3
5	108,1
10	95,6
20	78,2

Beispiel 2

Zur Herstellung eines Holzdecklackes wurden in 50,80 % Photomer 5025 F bei 20 °C 10,40 % Gasil UV 70C und 1,25 % Texaphor P61 eingerührt.

Anschließend wurden – bezogen auf die Gesamtheit der genannten Formulierung - 21,25 % Photomer 5025 F, 2,50 % Darocur 1173 und 1,25 % Photomer BP und schließlich 12,50 % Dimerdioldiacrylat zugegeben.

Der so hergestellte Lack wurde in einer Schichtdicke von 100 µm auf eine Glasplatte aufgetragen und mittels UV-Licht gehärtet.

Der Glanz des gehärteten Films betrug 111,1 Glanzeinheiten. Dies ist ein deutlicher Mattierungseffekt im Vergleich zum nachfolgenden Vergleichsbeispiel.

Vergleichsbeispiel

Zur Herstellung eines Holzdecklackes wurden in 50,80 % Photomer 5025 F bei 20 °C 10,40 % Gasil UV 70C und 1,25 % Texaphor P61 eingerührt.

Anschließend wurden – bezogen auf die Gesamtheit der genannten Formulierung - 33,80 % Photomer 5025 F sowie 2,50 % Darocur 1173 und 1,25 % Photomer BP (Photoinitiatoren) zugegeben.

Dieser Lack wurde in einer Schichtdicke von 100 μm auf eine Glasplatte aufgetragen und mittels UV-Licht gehärtet. Der Glanz des gehärteten Films betrug 135,6 Glanzeinheiten.

Patentansprüche

1. Verwendung von Dimerdiol(meth)acrylaten mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50% als Mattierungsmittel für selbsthärtende oder strahlenhärtbare Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.
2. Beschichtungssysteme enthaltend Dimerdiol(meth)acrylate mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50%.
3. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass man in übliche selbsthärtende oder strahlenhärtbare Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen Additive vom Typ der Dimerdiol(meth)acrylate mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50% zudosiert und anschließend aushärtet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei man die Dimerdiol(meth)acrylate den Beschichtungssystemen in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtheit des Beschichtungssystems – zudosiert.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, wobei man den Beschichtungssystemen zusätzlich weitere übliche Mattierungsmittel zudosiert.

Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird die Verwendung von Dimerdiol(meth)acrylaten mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50% als Mattierungsmittel für selbsthärtende oder strahlenhärtbare Beschichtungssysteme, wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.